Ionenleitfähigkeit von zonengereinigten Alkalihalogeniden

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

vorgelegt von

Hellmut Gründig

aus Jeßnitz/Anhalt

— Göttingen 1959 —

D 7

Referent: Prof. Dr. R. Hilsch

Korreferent: Prof. Dr. W. Jost

Tag der mündlichen Prüfung: 18. 12. 1959

Zeitschrift für Physik 158, 577—594 (1960)

Aus dem I. Physikalischen Institut der Universität Göttingen

Ionenleitfähigkeit von zonengereinigten Alkalihalogeniden*

Von
HELLMUT GRÜNDIG

Mit 13 Figuren im Text

(Eingegangen am 8. Februar 1960)

KBr and KCl crystals are purified by zone refining, using either fused quartz or graphite crucibles. The extrinsic ionic conductivity of the purified material has been lowered by a factor of 200 for KBr and 1000 for KCl. The residual content of divalent ions has the order of 10^{-8} to 10^{-9}. The detailed temperature dependence of the extrinsic conductivity gives evidence for an association of the divalent ions with cation vacancies at lower temperatures. The binding energy for these complexes turns out to be $0{\cdot}52 \pm 0{\cdot}04$ eV in KCl and $0{\cdot}56 \pm 0{\cdot}04$ eV in KBr for Ca^{++}-impurities. From the temperature dependence of the extrinsic conductivity in very pure material the activation energy for the vacancy mobility can be estimated to $0{\cdot}77 \pm 0{\cdot}02$ eV for KCl and $0{\cdot}65 \pm 0{\cdot}02$ eV for KBr.

§ 1. Einleitung

Die Kristalle der Alkalihalogenide sind sehr häufig für grundlegende Untersuchungen auf dem Gebiet der Festkörperphysik herangezogen worden. Diese Untersuchungen betreffen z.B. Lichtabsorption, Photochemie, Ionenleitung, lichtelektrische Leitung und Elektronen Spin-Resonanz. Für viele Zwecke ist der Reinheitsgrad der Kristalle geradezu entscheidend. Bisher ist es kaum gelungen, den Gehalt an Verunreinigungen unter 10^{-6} herabzusetzen.

Es ist der Zweck der vorliegenden Arbeit, den Reinheitsgrad so weit wie möglich zu vergrößern durch Benutzung des Zonenschmelzverfahrens, das zur Reinigung von Halbleitern und Metallen erfolgreich angewandt worden ist. Als Kriterium für die erzielte Reinheit soll das Verhalten der Ionenleitfähigkeit herangezogen werden. Diese hängt im Gebiet der „Störleitung" empfindlich von der Reinheit der Kristalle ab, vor allem von dem Gehalt an zweiwertigen Kationen. An Hand dieser Störleitungsmessungen an Kristallen verschiedener Reinheit soll gleichzeitig der Einfluß der Assoziation von Ladungsträgern an zweiwertigen Zusatzionen genauer untersucht werden. Es wird dabei darauf ankommen, die Messungen weiter zu niedrigeren Temperaturen auszudehnen, als es bisher der Fall gewesen ist.

* Über Teile dieser Arbeit wurde auf den Physikertagungen 1958 in Bad Neuenahr [Phys. Verh. **9**, 33 (1958)] und 1959 in Berlin [Phys. Verh. **10**, 128 (1959)] berichtet.

Verschiedene Untersuchungen haben bereits Hinweise für die Existenz dieser Assoziation ergeben. Oft ist die Leitfähigkeit nicht genau dem Gehalt des Zusatzes proportional und von der chemischen Natur des Zusatzes abhängig[1-3]. Auch der Temperaturverlauf der Störleitung zeigt Abweichungen von dem aus einer einfachen Theorie erwarteten Verhalten[1,4-6]. Weiterhin ergeben sich Anomalitäten bei der Selbstdiffusion von Kationen[7]. Einen direkten Hinweis auf die Existenz dieser Komplexe haben Messungen der dielektrischen Verluste[8] und der paramagnetischen Spin-Resonanz ergeben[9].

Es soll in dieser Arbeit zunächst am Beispiel der elektrischen Ionenleitung gezeigt werden, daß Versuche an sehr reinen Kristallen zu wesentlich erweiterten Kenntnissen der Eigenschaften von Ionenkristallen führen können.

§ 2. Ionenleitung

Wir nehmen im folgenden an, daß die Störleitung der Alkalihalogenide im wesentlichen durch zweiwertige, in das Kationengitter eingebaute Metallionen (Störstellen) hervorgerufen wird. Diese Metallionen können sich zwar nicht im Gitter bewegen, doch erzeugen sie aus Gründen der Elektroneutralität eine gleiche Anzahl beweglicher Kationenlücken. Diese Lücken sind die Ladungsträger für die Störleitung. Nach einer einfachen Theorie[10] ist die Störleitfähigkeit gegeben durch:

$$\sigma = x_0 \cdot C \cdot e^{-\varepsilon/kT} \tag{1}$$

σ = Spezifische elektrische Leitfähigkeit;
x_0 = Gehalt* an zweiwertigen Metallionen;
C = Konstante;
ε = Aktivierungsenergie für die Lückenbeweglichkeit;
k = Boltzmann-Konstante;
T = absolute Temperatur.

Eine logarithmische Darstellung der Leitfähigkeit gegen $1/T$ für verschiedene Gehalte x_0 sollte nach Gl. (1) parallele Geraden ergeben. Ihre

* Gehalt eines Stoffes A im Stoff $B = \dfrac{\text{Anzahl der Moleküle } A}{\text{Anzahl der Moleküle } A \text{ und } B}$.

[1] KELTING, H., u. H. WITT: Z. Physik **126**, 697 (1949).
[2] WAGNER, C., and P. HANTELMANN: J. Chem. Phys. **18**, 72 (1950).
[3] ETZEL, H. W., and R. MAURER: J. Chem. Phys. **18**, 1003 (1950).
[4] LEHFELDT, W.: Z. Physik **85**, 717 (1933).
[5] HAVEN, Y.: Report of the Conference on Defects in Crystalline Solids held at Bristol in July 1954, p. 261.
[6] Ergebnisse neuerer, zum Teil unveröffentlichter Arbeiten siehe: SEITZ, F.: Rev. Mod. Phys. **26**, 7 (1954).
[7] MAPOTHER, D., N. CROOKS and R. MAURER: J. Chem. Phys. **18**, 1231 (1950).
[8] BRECKENRIDGE, R. G.: J. Chem. Phys. **18**, 913 (1950).
[9] WATKINS, G. D.: Phys. Rev. **113**, 79 (1959).
[10] MOTT, N., and R. GURNEY: „Electronic Processes in Ionic Crystals", London 1940, Chapter II.

Steigung ist durch die Aktivierungsenergie ε bestimmt. Ferner sollte die Leitfähigkeit bei konstanter Temperatur nur vom Gehalt, nicht aber von der chemischen Natur der zweiwertigen Zusätze abhängen. Nach Gl. (1) ist es möglich, durch Vergleich der Leitfähigkeiten zweier Kristalle das Verhältnis ihrer Gehalte an zweiwertigen Zusätzen zu bestimmen.

§ 3. Zonenschmelzverfahren

Die Herstellung von Alkalihalogenid-Einkristallen geschieht im allgemeinen durch fortschreitende Kristallisation aus der Schmelze (Verfahren von KYROPOULOS[11], BRIDGMAN[12] und STOCKBARGER[13]). Bereits bei diesen „Restschmelzverfahren" erfolgt eine Reinigung des Materials. Die Reinigungswirkung ist vor allem durch den Verteilungskoeffizienten k bestimmt. Er ist definiert durch das Verhältnis der Verunreinigungskonzentrationen beiderseits der Phasengrenze fest/flüssig. Fig. 1 zeigt eine berechnete Verteilung der Verunreinigungen in einem solchen nach dem Restschmelzverfahren gezogenen Kristall.

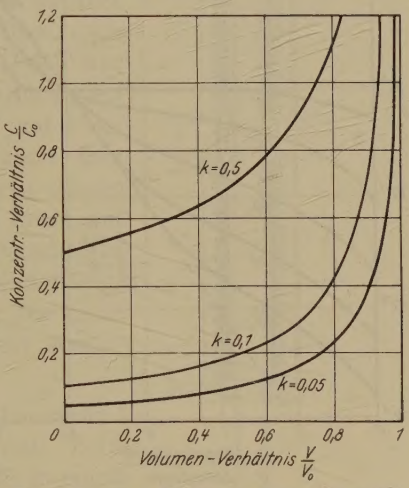

Fig. 1. Verteilung der Beimengungen mit verschiedenen Verteilungskoeffizienten k beim Restschmelzverfahren.

$$\frac{c}{c_0} = \frac{\text{Konzentration im Kristall}}{\text{Anfangskonzentration in der Schmelze}};$$

$$\frac{V}{V_0} = \frac{\text{Erstarrtes Kristallvolumen}}{\text{Anfangsvolumen der Schmelze}}$$

Durch wiederholtes Einschmelzen und Kristallisieren der sauberen Anfangsstücke kann man zu merklich reineren Kristallen gelangen. Eine wesentliche verfahrenstechnische Verbesserung stellt das von PFANN[14, 15] angegebene Zonenschmelzverfahren dar. Es ist bisher mit großem Erfolg zur Reinigung von Metallen und vor allem von Halbleitern angewandt worden. Bei diesem Verfahren wird nur eine schmale Zone der Substanz aufgeschmolzen und wiederholt in gleicher Richtung durch das Material geführt. Fig. 2 zeigt die berechnete Verteilung der Verunreinigungen längs eines Stabes nach einer verschiedenen Anzahl von Zonendurchgängen. Diese Darstellung läßt im Vergleich zu Fig. 1

[11] KYROPOULOS, S.: Z. anorg. allg. Chem. **154**, 308 (1926). Endgültige Ausführungsform bei K. KORTH: Z. Physik **84**, 677 (1933).

[12] BRIDGMAN, P.W.: Proc. Amer. Acad. **60**, 303 (1925).

[13] STOCKBARGER, D.C.: Rev. Sci. Instrum. **7**, 133 (1936).

[14] PFANN, W.G.: J. Metals **4**, 747 (1952).

[15] PFANN, W.G.: „Zone Melting", New York 1958.

erkennen, daß sich bei einem einzelnen Zonendurchgang die Reinigungswirkung auf einen viel kleineren Bereich des Stabes erstreckt als dies beim Restschmelzverfahren der Fall ist. Erst nach mehrmaligem Zonendurchgang erhält man ein längeres gereinigtes Anfangsstück.

Die in Fig. 2 dargestellten Kurven konvergieren zu einer Endverteilung E. Sie hat die Form einer Geraden. Die Steigung dieser Geraden hängt nur vom Verteilungskoeffizienten k ab. Sie nimmt mit abnehmenden Werten von k zu. Die Lage der Geraden hängt außer vom Verteilungskoeffizienten k auch noch vom Verhältnis L/d = Länge des Stabes/Zonenbreite ab. Bei Vergrößerung dieses Verhältnisses L/d verschiebt sich die Gerade E zu kleineren Werten des Konzentrationsverhältnisses c/c_0. Die Gleichung für die Endverteilung lautet:

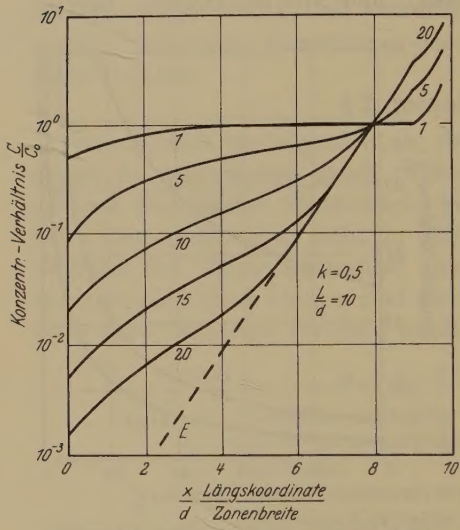

Fig. 2. Verteilung einer Beimengung mit einem Verteilungskoeffizienten $k = 0{,}5$ beim Zonenschmelzverfahren. Die Kurven 1 bis 20 zeigen die Verteilung der Beimengung nach dem 1. bis 20. Durchgang der Schmelzzone. E Endverteilung nach Gl. (2); Stablänge L gleich zehnfache Zonenbreite d (nach PFANN[15])

$$\frac{c}{c_0} = \alpha \cdot e^{\beta(x/d)} \tag{2}$$

mit

$$\alpha = \frac{(L/d) \cdot \beta}{e^{(L/d) \cdot \beta} - 1} \tag{3}$$

und

$$k = \frac{\beta}{e^{\beta} - 1} \tag{4}$$

L = Gesamtlänge des Stabes;
d = Zonenbreite;
x = Längskoordinate des Stabes;
c_0 = Ausgangskonzentration der Verunreinigung für alle Stellen x des Stabes;
c = Endkonzentration der Verunreinigung an der Stelle x des Stabes.

§ 4. Experimentelles

a) Zonenschmelzen. Fig. 3 zeigt eine experimentelle Anordnung zum senkrechten Zonenschmelzen von Alkalihalogeniden. Der Kristall *2* befindet sich in einem Quarzrohr *3*. Es ist an zwei (nicht eingezeichneten) Nocken in ein Quarzrohr *1* eingehängt. Dieses Quarzrohr ist mit Stickstoff als Schutzgas (etwa 50 Torr) gefüllt, um das Verdampfen der Schmelze zu behindern. Der Glühkörper *6* schmilzt eine 1 cm breite Zone auf. Er besteht aus rechteckig gewalztem, hochkant gewickelten Megapyr-Draht. Dadurch ist es möglich, in die flüssige Zone hineinzusehen. Um Wärmeverluste durch vorbeistreichende Luft zu vermindern,

ist die Glühspirale durch einen Quarzzylinder *7* und zwei Thermosilplatten *8* abgeschirmt.

Das Quarzrohr *1* wird langsam mit einer Geschwindigkeit von 0,3 mm/min durch die Glühspirale gesenkt. Dabei wandert die flüssige Zone von unten nach oben durch den Kristall. Ist sie am oberen Ende angelangt, so wird das Quarzrohr innerhalb von 2 sec automatisch wieder nach oben gezogen, und der Vorgang beginnt von neuem.

Beim Aufschmelzen des unteren Kristallendes muß wegen des größeren spezifischen Volumens der Schmelze der ganze darüber befindliche Kristall ein kleines Stück nach oben geschoben werden. Dies läßt sich nur dann ohne Zerplatzen des Quarzrohres erreichen, wenn der ganze Kristall auf einer Temperatur größer als ~150° C unter dem Schmelzpunkt gehalten wird. Hierzu dienen die beiden Öfen *4* und *5*. Sie sind innen mit Chromnickelrohren von 3 mm Wandstärke ausgekleidet, um eine möglichst gleichmäßige Temperaturverteilung zu erreichen. Die ganze Anordnung ist oben und unten mit Kunststeinplatten 9 und 10 isoliert.

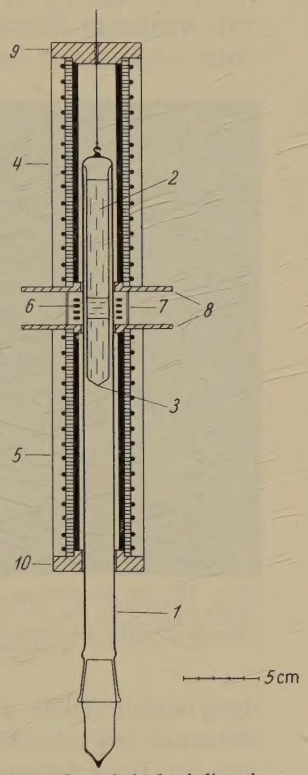

Fig. 3. Querschnitt durch die senkrechte Zonenschmelzapparatur. *1* Äußeres Quarzrohr; *2* Kristall im Quarzrohr *3*; *4* und *5* Vorwärmöfen; *6* Glühkörper; *7* Quarzzylinder; *8* Thermosilplatten; *9* und *10* Isoliersteine

Das den Kristall enthaltende Quarzrohr *3* besteht aus glatt gezogenem Material. Beim Schmelzen von analysenreinem KBr in einem Quarzrohr zeigt sich, daß der Quarz durch die Schmelze und den darüber befindlichen Dampf stark angegriffen wird. Nach dem Erstarren der Schmelze haftet der Kristall fest an der Wandung und zerspringt daher beim Abkühlen in viele kleine Stücke. Diese Schwierigkeit läßt sich aber vermeiden, indem man das KBr vorher in einer Bromatmosphäre aufschmilzt und es anschließend nicht wieder in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre erhitzt. Aus diesem Grund muß der als Schutzgas verwendete Stickstoff möglichst frei von Sauerstoff sein. In unserem Fall beträgt der O_2-Gehalt weniger als 0,02%.

Der Grund für das Kleben der Kristalle liegt in dem spurenweisen Vorhandensein von Sauerstoffverbindungen im Kristall. Eine allgemeine Deutung des Klebens von Salzschmelzen an Gefäßwänden auf

Grund eines Austausches von Sauerstoffionen zwischen Schmelze und Gefäßwand ist von H. v. WARTENBERG[16,17] gegeben worden.

Durch die Behandlung mit Brom werden sauerstoffhaltige Verbindungen im Kristall zerstört, z.B. K_2O nach der Gleichung:

$$K_2O + Br_2 + Q \rightleftharpoons 2\,KBr + \tfrac{1}{2}\,O_2 \qquad (5)$$

mit negativem Wärmebedarf Q. Derartige sauerstoffhaltige Verbindungen bilden sich beim Erhitzen oder gar Schmelzen von Alkalihalogeniden an Luft, besonders bei den weniger stabilen Jodiden und Bromiden.

Fig. 4. Teile von Quarzbomben, in denen KBr stark erhitzt worden ist (1400° C). Rechts: Analysenreines KBr. Links: Analysenreines KBr, das vorher unter Brom aufgeschmolzen worden ist

Eine durch Aufschmelzen unter Brom von Oxyden befreite Schmelze greift Quarzglas selbst bei Temperaturen bis 1400° C nicht an. Dies soll in Fig. 4 belegt werden. Das rechte Röhrchen ist das Stück einer kleinen Bombe aus Quarzglas, in die analysenreines KBr unter Hochvakuum eingeschmolzen worden ist. Mittels einer Gebläseflamme wird die ganze Bombe auf etwa 800° C erwärmt. Eine Stelle wird jedoch 2 min lang so stark erhitzt (1400° C), daß die Wandung einfällt. Diese Stelle ist von innen stark angegriffen. Das linke Röhrchen zeigt das Ergebnis des gleichen Versuches, nur ist das KBr hier mit Brom behandelt worden. Die ebenfalls bis zum Erweichungspunkt des Quarzes erhitzte Stelle zeigt nicht die Spur einer Trübung.

Beim Zonenreinigen von KCl ist ein vorheriges Aufschmelzen unter Halogen nicht erforderlich. Es genügt, das analysenreine Material bei steigender Temperatur bis in Schmelzpunktnähe einige Stunden im Vakuum zu trocknen.

Neben der senkrechten Zonenschmelzapparatur ist auch eine waagerechte Anordnung mit Graphitschiffchen als Tiegelmaterial verwendet worden, Fig. 5. Beim Zonenschmelzen in Graphit ist ebenfalls der Sauerstoff weitgehend zu vermeiden, um ein Ankleben des Kristalls an der Tiegelwand zu verhindern. Das Kristallmaterial muß auch hier

[16] WARTENBERG, H. v.: Z. anorg. allg. Chem. **273**, 257 (1953).
[17] WARTENBERG, H. v.: Z. angew. Chem. **69**, 258 (1957).

in der beschriebenen Weise vorbehandelt werden. Die verbleibenden Adhäsionskräfte sind jedoch wesentlich kleiner als in Quarzglas. Sie nehmen bei den verschiedenen Alkalihalogeniden mit dem jeweiligen Anionenradius ab[17].

Wegen der kleineren Adhäsionskräfte ist — im Gegensatz zum Zonenschmelzen in Quarz — ein Vorwärmen des Kristalls nicht erforderlich. Dennoch enthält die Anordnung zwei Vorwärmöfen V_1 und V_2, um den eigentlichen Zonenschmelzofen Z zu unterstützen. Ihre

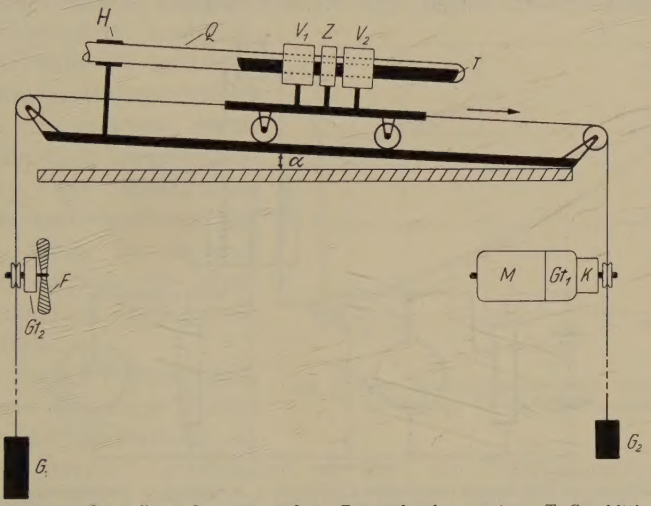

Fig. 5. Schematische Darstellung der waagerechten Zonenschmelzapparatur. T Graphittiegel (Länge 20 cm); Q Quarzrohr; H Halterung; Z Zonenofen (Breite 2 cm); V_1 und V_2 Vorwärmöfen (Breite 4 cm); G_1 und G_2 Gewichte; M Elektromotor; Gt_1 und Gt_2 Getriebe; K Elektromagnetische Kupplung; F Flügelrad zur Dämpfung der Rücklaufbewegung

Temperatur kann aber niedrig gehalten werden. Es hat sich dabei herausgestellt, daß die Reinigungswirkung im Falle des KCl durch die geringere Vorwärmtemperatur wesentlich verbessert wird.

Die Ofenanordnung V_1, Z, V_2 wird mit einer Geschwindigkeit von 0,9 mm/min in Pfeilrichtung über das Quarzrohr Q gezogen. Die Schrägstellung der Anordnung dient zum Ausgleich des Materialtransports entgegen der Bewegungsrichtung der Schmelzzone*.

Die in den Graphitschiffchen zonengereinigten KBr- und KCl-Stäbe haben einen annähernd quadratischen Querschnitt von 11 · 11 mm² und eine Länge bis zu 15 cm. Sie bestehen aus einkristallinen Bereichen, die zum Teil 2 cm lang sind. Beim senkrechten Zonenschmelzen von KBr in Quarzrohren entstehen zylindrische Stäbe von 0,8 mm ∅ und maximal 10 cm Länge. Auch hier erhält man bis zu 2 cm lange Einkristalle.

* Siehe z. B. Pfann[15].

b) Messung der elektrischen Leitfähigkeit. Die Leitfähigkeit wird an Einkristallen von 1 bis 5 mm Kantenlänge durch Strom-Spannungsmessungen ermittelt. Hierzu dient die in Fig. 6 gezeigte Anordnung. E ist ein Schwingkondensator-Elektrometer. Auf der Trolitulplatte T ist ein Schutzring R aus Graphitleitlack angebracht. Er dient zur Ableitung von Kriechströmen. Der Meßkristall ist zwischen zwei Chromnickelelektroden eingespannt. Die Auflageflächen der Kristalle sind mit Kolloidgraphit-Leitlack versehen. Dadurch wird ein gleichmäßiger elektrischer Kontakt erzielt. Der Kristall befindet sich im Innern eines

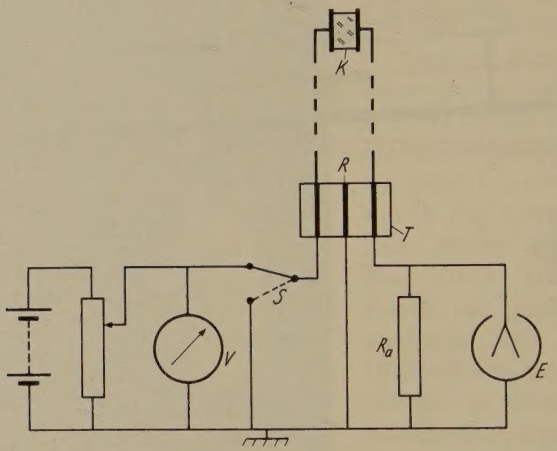

Fig. 6. Anordnung zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit. K Kristall; T Trolitulplatte; R Schutzring; S Umschalter; R_a Ableitwiderstand; E Schwingkondensator-Elektrometer

elektrischen Röhrenofens, dessen Temperatur zwischen 50 und 800° C auf 1% genau reguliert werden kann.

Bei der Durchführung der Messung müssen je nach Größe der Leitfähigkeit und Temperatur verschiedene Störeffekte beachtet werden. Sie können eine beträchtliche Abweichung vom Ohmschen Gesetz hervorrufen. Bei Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes muß man darauf achten, daß der Strom nur kurz eingeschaltet wird. Sonst können die entstehenden Elektrolyseprodukte den elektrischen Kontakt zwischen Elektrode und Kristall beeinflussen. Auch der Einsatz von Elektronenleitung ist möglich. Experimentell zeigt sich, daß diese Störungen gering sind, wenn die Ladungsmenge für eine Messung 10^{-5} bis 10^{-4} As nicht übersteigt.

Im Bereich kleiner Temperaturen und Leitfähigkeiten treten Polarisationseffekte auf. Sie bewirken, daß der elektrische Strom zu Beginn stark abnimmt und dann langsam in einen Dauerwert I_∞ übergeht. Der Grund hierfür ist eine sich aufbauende Gegenspannung, die Polarisationsspannung. Diese Erscheinung ist Gegenstand zahlreicher Unter-

suchungen gewesen[18–20]. Gelingt es, den Wert I_0 des Stromes im ersten Augenblick nach Anlegen einer Spannung U zu bestimmen, so ist die Leitfähigkeit des Kristalls durch das Verhältnis $G = I_0/U$ gegeben. Im allgemeinen bereitet die Messung von I_0 wegen des schnellen Absinkens des Stromes große Schwierigkeiten, besonders bei kleinen Strömen.

Ein Teil der Polarisationserscheinungen läßt sich vermeiden, indem man an Stelle von eingeschmolzenen oder aufgebrannten Platinelektroden poröse Kolloid-Graphit-Elektroden verwendet. Dadurch läßt sich die Leitfähigkeit analysenreiner Kristalle bis herab zu 50° C messen. Dagegen macht sich bei den reineren, durch Zonenschmelzen hergestellten Kristallen die Polarisation wieder störend bemerkbar. Auf folgende Weise ist es aber trotzdem möglich, die „wahre" Leitfähigkeit der Kristalle zu ermitteln:

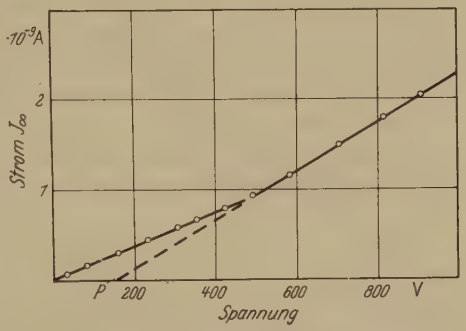

Fig. 7. Strom-Spannungs-Charakteristik. Dauerstrom I_∞ als Funktion der angelegten Spannung

Wie Joffe[18,19] gezeigt hat, kann man aus einer Strom-Spannungs-Charakteristik sowohl die „wahre" Leitfähigkeit als auch die Polarisationsspannung bestimmen. Fig. 7 zeigt ein Beispiel dazu. Für die rechte Gerade gilt die Gleichung:

$$I = G \cdot (U - P) \tag{6}$$

U = angelegte Spannung; P = Polarisationsspannung;
G = „wahre" Leitfähigkeit.

Aus der Steigung dieser Geraden ergibt sich die „wahre" Leitfähigkeit G des Kristalls. Der Abszissenwert P ist die Polarisationsspannung. Für kleinere Spannungen U ergibt sich ebenfalls eine Gerade. Aus ihrer Steigung lassen sich zur Zeit jedoch keine Schlüsse ziehen.

Wie das Beispiel Fig. 7 zeigt, sind zur Bestimmung der Leitfähigkeit aus einer Strom-Spannungs-Charakteristik relativ hohe Spannungen erforderlich. Dadurch wird die Anwendung dieses Verfahrens begrenzt, denn die Polarisationsspannung nimmt mit abnehmender Temperatur und Leitfähigkeit stark zu.

---

[18] Joffe, A., u. C.W. Röntgen: Ann. Phys. **72**, 461 (1923).
[19] Joffe, A.: The Physics of Crystals, p. 67. New York 1928.
[20] Smekal, A.: Z. Physik **56**, 579 (1929).

§ 5. Ergebnisse

Fig. 8 zeigt das Ergebnis der Messungen an KCl. Die obere punktierte Linie deutet die Störleitung eines Kristalles an, der nach dem Verfahren von KYROPOULOS aus analysenreinem Material hergestellt worden ist. In einer früheren Arbeit hat KERKHOFF[21] gezeigt, daß man durch Umkristallisieren des analysenreinen Materials nach diesem Ver-

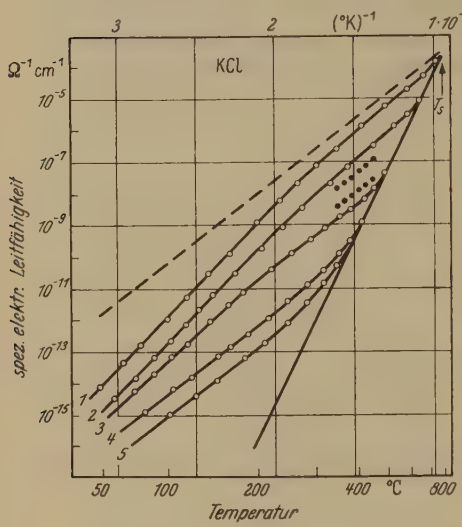

Fig. 8

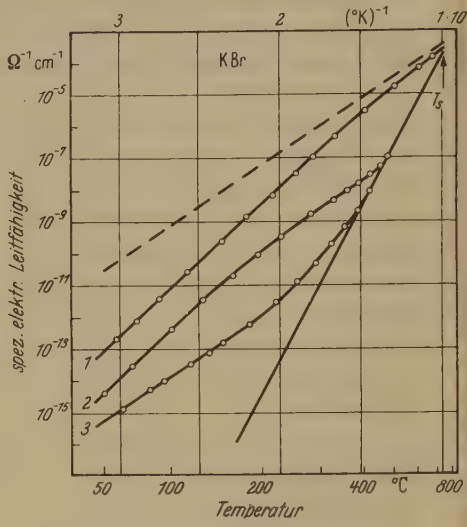

Fig. 9

Fig. 8. Spezifische elektrische Ionenleitfähigkeit von KCl-Kristallen verschiedener Reinheit. *1* Analysenreines Material mit $CaCl_2$-Zusatz (Gehalt: $0{,}5 \cdot 10^{-4}$). *2* Analysenreines Material mit $CaCl_2$-Zusatz. Obere punktierte Linie: Analysenreines Material ohne Zusatz. Untere punktierte Linie: Analysenreines Material mehrfach nach KYROPOULOS umkristallisiert. *3* Analysenreines Material 10mal zonengereinigt. *4* Analysenreines Material 20mal zonengereinigt. *5* Material der Qualität 4 nochmals 20mal zonengereinigt. Die gestrichelte Gerade hat die gleiche Steigung wie die Gerade *4* und *5*

Fig. 9. Spezifische elektrische Ionenleitfähigkeit von KBr-Kristallen verschiedener Reinheit. *1* Analysenreines Material mit $CaCl_2$-Zusatz (Gehalt $\sim 10^{-4}$). *2* Analysenreines Material ohne Zusatz. *3* Analysenreines Material 20mal zonengereinigt. Die gestrichelte Gerade hat die gleiche Steigung wie die Gerade *3*

fahren merklich reinere Kristalle erhalten kann (untere punktierte Linie). Eine wesentlich größere Reinigungswirkung läßt sich jedoch durch Zonenschmelzen erzielen. Die Kurven *3* und *4* geben den Störleitungsverlauf von 10- und 20mal zonengereinigten Kristallen wieder. Durch 20maliges Zonenschmelzen von zusammengesetzten Anfangsstücken der Qualität 4 erhält man ein Material, dessen Leitfähigkeit durch Kurve *5* dargestellt ist. Diese Leitfähigkeit hat sich durch weiteres Zonenschmelzen nicht mehr verringern lassen.

Im Gegensatz hierzu zeigen die oberen Kurven *1* und *2* die Störleitung von $CaCl_2$-haltigen Kristallen. Der Ca^{++}-Gehalt von Nr. 1 beträgt $0{,}5 \cdot 10^{-4}$ (vgl. § 6b).

[21] KERKHOFF, F.: Z. Physik **130**, 449 (1951).

Ähnliche Ergebnisse zeigen die Messungen an KBr. Sie sind in Fig. 9 dargestellt. Kurve *1* entspricht wieder einem Kristall mit Ca^{++}-Zusatz. Kurve *2* ist die Störleitung eines analysenreinen, nach dem Verfahren von KYROPOULOS hergestellten Kristalls. Nach 20maligem Zonenschmelzen von analysenreinem Material erhält man einen Kristall, dessen Störleitung Kurve *3* wiedergibt. Auch diese Störleitung hat sich durch weiteres Zonenschmelzen nicht mehr verringern lassen.

Außer der Reinigungswirkung des Zonenschmelzens zeigen die Messungen noch ein weiteres wichtiges Ergebnis: Nach der einfachen Theorie sollte die Störleitung verschieden reiner Kristalle aus einander parallelen Geraden bestehen. Die Messungen zeigen jedoch, daß dies keineswegs der Fall ist. Infolge dieser Abweichungen vom idealen Verhalten ist es nicht ohne weiteres möglich, den Störstellengehalt durch Vergleich der Leitfähigkeiten nach Gl. (1) zu bestimmen. Diese Abweichungen sollen im folgenden näher behandelt werden. Im Anschluß daran werden wir in § 6b die Ergebnisse der Zonenreinigung genauer diskutieren.

§ 6. Diskussion

a) Messungen der elektrischen Leitfähigkeit. Die in Fig. 8 und 9 dargestellten Ergebnisse zeigen, daß sich die Form der Störleitungskurven mit der Reinheit der Kristalle stark ändert. Die bisher veröffentlichten Messungen der elektrischen Störleitung lassen diese Abweichungen schon erkennen[1,4-6]. Dabei ist die Leitfähigkeit jedoch nur in einem verhältnismäßig kleinen Temperaturbereich bis herab zu $\sim 200°$ C gemessen worden. Vor allem ist aber auch der Konzentrationsbereich für die Zusätze durch die Reinheit der bisher verfügbaren Kristalle begrenzt gewesen. Durch Verwendung von zonengereinigten Kristallen ist es nun möglich, die Leitfähigkeit auch bei viel kleinerem Störstellengehalt zu messen.

Wir wollen im folgenden zeigen, daß sich unsere Ergebnisse recht gut durch die Annahme einer temperaturabhängigen Assoziation von Kationenlücken mit zweiwertigen Störstellen beschreiben lassen. Dabei wird vorausgesetzt, daß alle in den Fig. 8 und 9 gezeigten Störleitungskurven durch zweiwertige Verunreinigungen bedingt sind.

Eine zweiwertige Störstelle im Kationengitter hat gegenüber ihrer Umgebung eine positive Ladung. Desgleichen wirkt eine Kationenlücke negativ geladen, da ihr eine positive Ladung fehlt. Eine zweiwertige Störstelle vermag daher eine Kationenlücke durch Coulombsche Anziehung in ihrer Nähe zu binden. Die Lücke trägt dann nicht mehr zur elektrischen Leitfähigkeit bei, Störstelle und Lücke bilden zusammen einen neutralen Komplex. Dabei sind verschiedene Arten der Bindung möglich: Der Komplex befindet sich im Grundzustand, wenn sich die

Lücke in der nächsten Umgebung der Störstelle angelagert hat, Fig. 10a. Da die Störstelle 12 nächste Nachbarn gleichen Vorzeichens hat, kann auch die Anlagerung in 12 energetisch gleichwertigen Positionen erfolgen. Fig. 10b deutet dagegen einen Komplex im ersten angeregten Zustand an. Hier bestehen für die Anlagerung sechs gleichwertige Plätze.

Die Bindungsenergie dieser Komplexe ist in einigen Fällen berechnet worden. So ergibt sich für Ca^{++}- und Cd^{++}-Komplexe in KCl nach BASSANI und FUMI[22] ein Wert von 0,32 eV für den Grundzustand. REITZ und GAMMEL[23] geben für Cd^{++}-Komplexe den etwas höheren Wert von 0,44 eV an. TOSI und AIROLDI[24] berechnen für Sr^{++}-Komplexe in KCl 0,39 eV für den Grundzustand und 0,49 eV für den ersten angeregten Zustand.

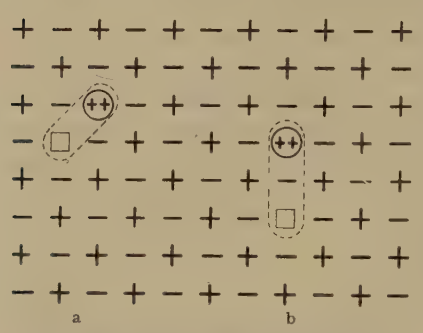

Fig. 10a u. b. Schematische Darstellung einer Netzebene eines Alkalihalogenid-Kristalls. Die Störstelle a) zeigt die Komplexbildung zwischen einer Kationenlücke und einem zweiwertigen Zusatzion im Grundzustand, die Störstelle b) den gleichen Komplex im ersten angeregten Zustand

Bei höheren Temperaturen dissoziieren die Komplexe wieder. Wir können Assoziation und Dissoziation der Komplexe durch eine Reaktionsgleichung darstellen. Lagert sich z. B. eine Kationenlücke □ an ein Calciumion Ca^{++} an, so gilt:

$$\square + Ca^{++} \rightleftharpoons (Ca^{++}, \square). \qquad (7)$$

Wir wollen nun den Einfluß der Komplexbildung auf die Leitfähigkeit genauer untersuchen. Dazu ist es zweckmäßig, den Dissoziationsgrad y der Komplexe einzuführen. Er ist definiert durch das Verhältnis:

$$y = x/x_0 \qquad (8)$$

x = Gehalt an freien Lücken im Kristall;
x_0 = Gehalt des zweiwertigen Zusatzes = Summe der Gehalte an freien und assoziierten Lücken im Kristall.

Gl. (1) nimmt dann die Form an:

$$\sigma = C \cdot y \cdot x_0 \cdot e^{-\varepsilon/kT}. \qquad (9)$$

In der einfachen Theorie hat y den Wert 1. Ist y als Funktion der Temperatur und des Störstellengehaltes x_0 bekannt, so läßt sich der Verlauf der Leitfähigkeit unter Berücksichtigung der Assoziation ermitteln.

[22] BASSANI, F., u. F. G. FUMI: Nuov. Cim. **11**, 274 (1954).
[23] REITZ, J. R., and J. L. GAMMEL: Journ. Chem. Phys. **19**, 894 (1951).
[24] TOSI, M. P., u. G. AIROLDI: Nuovo Cim. **8**, 584 (1958).

Der Dissoziationsgrad y der Komplexe läßt sich leicht berechnen. Wenden wir auf die Reaktionsgleichung (7) das Massenwirkungsgesetz an, so erhalten wir unter Berücksichtigung der verschiedenen Energiezustände der Komplexe den Ausdruck[25]:

$$\frac{1-y}{y^2} = x_0(\xi_0 \cdot e^{E_0/kT} + \xi_1 e^{E_1/kT}) \tag{10}$$

(Ostwaldsches Verdünnungsgesetz für binäre Elektrolyte)

x_0 = Gehalt des zweiwertigen Zusatzes;
$y = x/x_0$ = Dissoziationsgrad nach Gl. (8);
E_0 = Bindungsenergie im Grundzustand;
E_1 = Bindungsenergie im ersten angeregten Zustand;
$\xi_0 = 12$;
$\xi_1 = 6$.

Die Konstanten ξ_0 und ξ_1 sind durch die Zahl der energetisch gleichwertigen Positionen der Komplexe im Grundzustand und im ersten angeregten Zustand gegeben.

In dem von uns betrachteten Temperaturintervall (50 bis 500° C) kann Gl. (10) hinreichend genau durch den Ausdruck:

$$\frac{1-y}{y^2} = x_0 \cdot \xi \cdot e^{E/kT} \tag{11}$$

ersetzt werden. E ist die größte Bindungsenergie, ξ die dazugehörige Konstante.

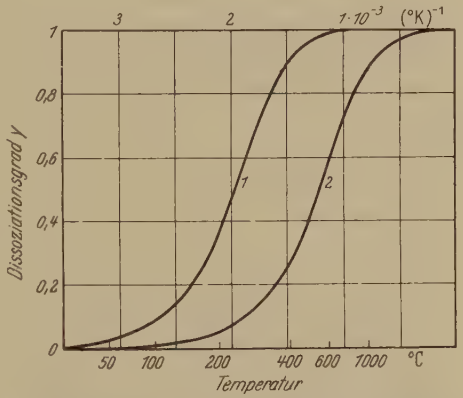

Fig. 11. Dissoziationsgrad y als Funktion der reziproken Temperatur $1/T$ nach Gl. (11). Bindungsenergie $E = 0{,}52$ eV, Faktor $\xi = 12$. Die Kurven *1* und *2* sind für Zusatz-Gehalte x_0 von 10^{-5} und 10^{-4} berechnet

In Fig. 11 ist der Dissoziationsgrad y als Funktion von $1/T$ graphisch dargestellt. Bei kleinen Temperaturen und großen Konzentrationen hat y einen exponentiellen Verlauf:

$$y = \frac{1}{\sqrt{x_0}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\xi}} \cdot e^{-\frac{E/2}{kT}}. \tag{12}$$

Bei Vergrößerung von x_0 verschieben sich die Kurven parallel nach rechts.

Mit Hilfe dieser Temperaturabhängigkeit des Dissoziationsgrades können wir den Störleitungsverlauf für verschiedene Gehalte x_0 des Zusatzes nach Gl. (9) konstruieren. Das Ergebnis ist in Fig. 12 dargestellt. Die gestrichelt eingezeichneten Geraden geringer Steigung (ε)

[25] Siehe z. B.: Lidiard, A. B.: Handbuch der Physik Bd. XX/2, S. 299. 1957.

ergeben sich unter der Annahme vollständiger Dissoziation entsprechend der einfachen Theorie nach Gl. (1). Die Darstellung zeigt, daß sich diese „ideale" Störleitung erst bei niedrigem Störstellengehalt herausbildet. Da der Dissoziationsgrad bei größeren Zusätzen und kleinen Temperaturen nach Gl. (12) einen exponentiellen Verlauf hat, ist die Leitfähigkeit in unserer logarithmischen Darstellung dort wieder durch eine Gerade gegeben, jetzt aber mit einer größeren Steigung (unteres Stück der Kurven *1* und *3*). Die Differenz der beiden Steigungen wird durch die halbe Bindungsenergie der Komplexe bestimmt.

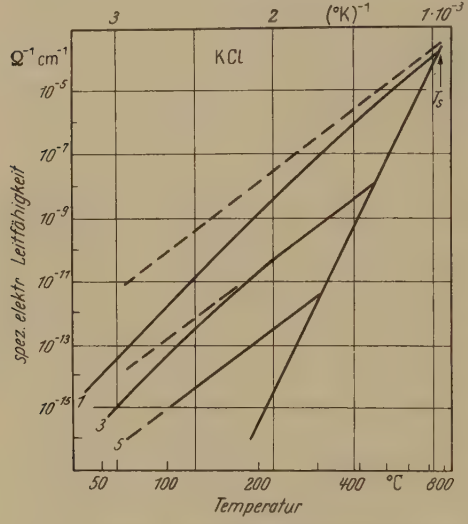

Fig. 12. Berechnete Störleitfähigkeit von *KCl* mit zweiwertigen Zusätzen unter der Annahme einer Komplexbildung zwischen Kationenlücken und zweiwertigen Zusatzionen nach Gl. (9) und Gl. (11). Für die Bindungsenergie ist ein Wert von $E = 0{,}52$ eV, für die Konstante ξ ein Wert von $\xi = 0{,}6$ benutzt worden. Die Kurven *1*, *3*, *5* gelten für Zusatz-Gehalte $x_0 = 0{,}5 \cdot 10^{-4}$; $0{,}2 \cdot 10^{-6}$; $0{,}5 \cdot 10^{-9}$. Die gestrichelten Geraden gelten für die gleichen Zusatzkonzentrationen, jedoch ohne Berücksichtigung der Assoziation

Der Verlauf dieser konstruierten Kurven läßt sich mit den gemessenen in Fig. 8 und 9 durch geeignete Wahl der Konstante E und ξ recht gut zur Deckung bringen. Aus der Differenz der Steigungen *1* und *5* in Fig. 8 bestimmen wir für Ca^{++}-Komplexe in KCl eine Bindungsenergie von $0{,}52 \pm 0{,}04$ eV. In gleicher Weise ergibt sich für Ca^{++}-Komplexe in KBr eine Bindungsenergie von $0{,}56 \pm 0{,}04$ eV. Außerdem läßt sich für jede Kurve das Produkt $x_0 \cdot \xi$ ermitteln. Für Kurve *1* in Fig. 8, die für einen Störstellengehalt $x_0 = 0{,}5 \cdot 10^{-4}$ gilt (vgl. § 6b), ergibt sich $x_0 \cdot \xi = 0{,}3 \cdot 10^{-4}$. Daraus folgt im Falle des KCl für die Konstante ξ ein Wert von $\sim 0{,}6$.

Ein direkter Vergleich der gemessenen Werte für die Bindungsenergie mit den berechneten Werten ist nicht möglich, da für Ca^{++}-Komplexe keine ausführlichen Berechnungen vorliegen. Nimmt man aber an, daß sich die Bindungsenergie für Ca^{++}- und Sr^{++}-Komplexe nicht wesentlich unterscheiden, so liegt der gemessene Wert von 0,52 eV für die Bindungsenergie in KCl in guter Übereinstimmung mit dem Wert 0,49 eV für Sr^{++}-Komplexe, den TOSI und AIROLDI[24] berechnet haben.

Die Konstante ξ sollte nach Gl. (10) zwischen 6 und 18 liegen. Wir erhalten jedoch mit 0,6 einen erheblich kleineren Wert. Als Erklärung

dafür kann man anführen, daß in Gl. (11) an Stelle der inneren Bindungsenergie richtiger die freie Energie $E - T\Delta S$ benutzt werden müßte. Das Glied $-T\Delta S$ berücksichtigt die Vergrößerung der thermischen Entropie durch die Komplexbildung. Dadurch entsteht ein zusätzlicher Faktor $\exp(-\Delta S/k) < 1$ vor der Exponentialfunktion. So ergibt sich ein kleinerer Wert der Konstanten. Eine ähnliche Korrektur ist bei der Berechnung von Fehlstellengleichgewichten erforderlich[10, 26].

Die Übereinstimmung zeigt, daß die Vorstellung der Komplexbildung geeignet ist, das beobachtete Verhalten der Ionenleitung zu erklären. Daneben lassen sich eine Reihe weiterer Ursachen anführen, die für die Abweichung der Störleitung von der einfachen Theorie ebenfalls eine Rolle spielen können.

Die Abnahme der Lückenkonzentration kann z. B. auch durch eine Ausscheidung des Zusatzes, etwa $CaCl_2$, als selbständige Phase erklärt werden. Diese Ausscheidung erfolgt, wenn bei absinkender Temperatur die Löslichkeit des Zusatzes im Kristall unterschritten wird. Da die Löslichkeit durch den Ausdruck:

$$c = A \cdot e^{-Q/kT} \tag{13}$$

c = Löslichkeit = Sättigungskonzentration;
Q = Lösungswärme;
A = Konstante

gegeben ist, ließe sich damit die exponentielle Abnahme der Lückenkonzentration analog Gl. (12) erklären. Eine solche Ausscheidung des Zusatzes ist jedoch in dem hier betrachteten Temperatur- und Konzentrationsbereich aus folgenden Gründen unwahrscheinlich: Aus den Messungen von Pick und Weber[27] läßt sich schließen, daß im Falle des KCl mit $CaCl_2$- und $SrCl_2$-Zusätzen bis zu einem Gehalt von 10^{-4} Mischkristallbildung vorliegt. Auch die Untersuchungen anderer Autoren sprechen für dieses Verhalten (Amelinckx[28], Kelting und Witt[1]).

Die Abnahme der Lückenkonzentration ließe sich grundsätzlich auch durch eine Anlagerung von Lücken an Versetzungen erklären. Bassani und Thomson[29] haben hierfür im Falle des KCl eine Bindungsenergie von 0,4 eV errechnet. Die Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit des Dissoziationsgrades würde hier jedoch einer anderen Gesetzmäßigkeit als Gl. (11) folgen.

Aus unserer Diskussion können wir selbst bei vorsichtiger Deutung der Ergebnisse folgenden Schluß ziehen: Die an reinen Kristallen

[26] Dekker, A. J.: Solid State Physics, Englewood Cliffs, N. J. 1959.
[27] Pick, H., u. H. Weber: Z. Physik **128**, 409 (1950).
[28] Amelinckx, S., W. van der Vorst, R. Gevers u. W. Dekeyser: Phil. Mag. **46**, 450 (1955).
[29] Bassani, F., and R. Thomson: Phys. Rev. **102**, 1264 (1956).

gemessenen Leitfähigkeitsgeraden stellen sehr wahrscheinlich die Störleitung im Sinne der einfachen Theorie dar. Damit ist es erstmalig möglich, die Aktivierungsenergie ε für die Lückenbeweglichkeit eindeutig zu bestimmen. Wir erhalten für KCl: $0{,}77 \pm 0{,}02$ eV und für KBr: $0{,}65 \pm 0{,}02$ eV. Die in der Literatur angegebenen Werte weichen bis zu 15% davon ab. Sie sind an weniger reinen Kristallen gemessen worden, so daß sie durch die Assoziation von Kationenlücken an zweiwertigen Verunreinigungen beeinflußt sind.

b) Zonenschmelzen. In § 5 haben wir die Wirkung der Zonenreinigung nur qualitativ beschreiben können. Der Grund hierfür ist, wie bereits erwähnt, die Abweichung der Störleitung vom idealen Verlauf nach Gl. (1).

Nach den Ausführungen des § 6a ist es nun möglich, die gemessenen Kurven auf den Idealfall der einfachen Theorie zu extrapolieren. Man kann zunächst aus dem gegenseitigen Abstand der Geraden das relative Verhältnis der Störstellengehalte ermitteln. Für eine absolute Bestimmung muß man jedoch von der Lage einer geeichten Leitfähigkeitsgeraden ausgehen. Im Falle des KCl, Fig. 8, ist dies die gestrichelte Gerade zu Kurve *1*. Der Kristall Nr. 1 ist einer älteren Probe entnommen, für die PICK und WEBER[27] eine quantitative chemische Analyse ausgeführt haben. Sein Ca^{++}-Gehalt beträgt $0{,}5 \cdot 10^{-4}$. Die Störleitung dieses Kristalls geht kurz unterhalb des Schmelzpunktes in die Eigenleitung über. Dieses Verhalten stimmt mit den Ergebnissen von KELTING und WITT[1], WAGNER und HANTELMANN[2], sowie ETZEL und MAURER[3] überein. Danach sollte der Gehalt an thermisch gebildeten Lücken am Schmelzpunkt $\sim 10^{-4}$ betragen.

Durch Vergleich der extrapolierten Geraden ergibt sich für den reinsten KCl-Kristall (Nr. 5) ein Gehalt von 10^{-8} bis 10^{-9}. Er ist somit 400mal reiner als das bisher beste Material (untere punktierte Linie). Verglichen mit dem analysenreinen Ausgangsmaterial (obere punktierte Linie) beträgt der Reinigungsfaktor sogar 1000.

Bei KBr ist bisher der Zusammenhang zwischen der Störleitung und dem Gehalt an zweiwertigen Kationen nicht geeicht worden. Man gelangt jedoch zu einer Abschätzung des Störstellengehaltes durch die Annahme, daß auch für KBr der Gehalt an thermisch erzeugten Lücken am Schmelzpunkt von der Größenordnung 10^{-4} ist. So ergibt sich, wie im Falle des KCl, für den reinsten KBr-Kristall, Kurve *3*, Fig. 9, ein Störstellengehalt von 10^{-8} bis 10^{-9}. Bezogen auf das analysenreine Ausgangsmaterial, Kurve *2*, beträgt der optimale Reinigungsfaktor 200.

Um die Wirkung des Zonenschmelzens näher zu untersuchen, ist die Verteilung der Leitfähigkeit längs der zonengereinigten Kristallstäbe für verschiedene Verhältnisse L/d = Länge des Stabes/Zonenbreite gemessen worden. Fig. 13 zeigt ein Beispiel für einen in Quarz gezogenen

KBr-Kristall. Auch in Graphit zonengeschmolzene Kristalle zeigen diese Leitfähigkeitsverteilung. Ähnlich verhalten sich KCl-Kristalle.

Die gemessene Verteilung der Störstellen kann mit der theoretischen Endverteilung, Gl. (2), verglichen werden. Der exponentielle Verlauf der Leitfähigkeit im rechten Teil der Fig. 13 zeigt die Wirksamkeit der Zonenreinigung in diesem Teil des Kristallstabes. Am linken Stabende ist dieser exponentiellen Verteilung jedoch eine räumlich konstante Verteilung überlagert. Die Lage dieser horizontalen Geraden hat sich vom Verhältnis L/d unabhängig erwiesen.

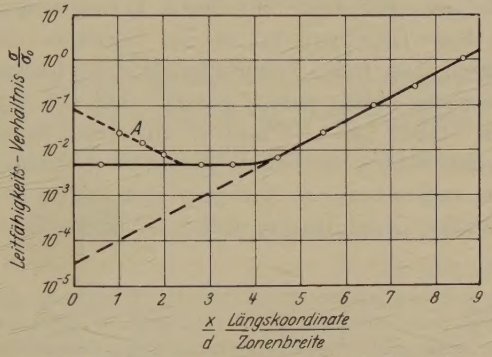

Fig. 13. Verteilung der Leitfähigkeit in einem 20mal zonengereinigten KBr-Stab.

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{\text{spezifische elektrische Leitfähigkeit an der Stelle } x}{\text{spezifische elektrische Leitfähigkeit des Ausgangsmaterials}}.$$

Länge des Stabes: 9,5 cm, Breite der Schmelzzone: 1 cm. Gerade A: Verteilung der Leitfähigkeit, nachdem die Schmelzzone 7 Std lang am Anfang des Stabes gestanden hat

Nach der in Fig. 13 gezeigten Verteilung wird die erzielte Leitfähigkeit durch die horizontale Gerade am Stabanfang begrenzt. Die konstante Verteilung kann von Verunreinigungen herrühren, die von vornherein im Material gewesen sind (mit einem Verteilungskoeffizienten $k \sim 1$). Die Verunreinigungen können aber auch laufend in kleinen Mengen aus dem Tiegelmaterial herausdiffundiert sein.

In der Tat läßt sich ein aus dem Tiegelmaterial stammender Anteil nachweisen. Dazu wird bei 20mal zonengeschmolzenen KBr- und KCl-Stäben die Schmelzzone vor Beginn des letzten Durchgangs 7 Std lang am Anfang stehen gelassen und anschließend wie üblich durch den Kristall geführt. Hierdurch wird die Leitfähigkeit am Anfang des Stabes erhöht. Gerade A in Fig. 13 zeigt wieder ein Beispiel für KBr in Quarz.

Für die Tatsache, daß die Leitfähigkeit der Kristalle durch fortgesetztes Zonenschmelzen nicht unter das in den Fig. 8 und 9 angegebene Maß verringert werden konnte, läßt sich noch eine andere Deutungsmöglichkeit anführen. Jost[30] hat 1935 darauf hingewiesen, daß

[30] Jost, W.: Phys. Z. **36**, 757 (1935).

die thermische Lückenkonzentration unterhalb einer genügend kleinen Temperatur eingefroren werden kann. Dadurch entsteht eine „eingefrorene" Eigenleitungsgerade. Sie hat die gleiche Steigung (ε) wie die ideale Störleitung. Ein derartiger Fall könnte prinzipiell bei den Geraden 5 (KCl) und 3 (KBr) vorliegen. Weitere Anhaltspunkte für diese Auffassung, wie Hysteresis-Erscheinungen beim Übergang Eigen-/Störleitung, können wir unseren Messungen allerdings nicht entnehmen. Nur der bei reinen Kristallen verbreiterte Übergang Eigen-/Störleitung ist auffällig.

Falls die Reinigungswirkung nur durch Verunreinigungen begrenzt wird, die aus dem Tiegelmaterial in die Schmelze diffundieren, so könnte man durch tiegelfreies Zonenschmelzen noch bessere Resultate erzielen. Vorversuche haben jedoch gezeigt, daß sich dieses Verfahren nur bei dünnen Stäben von $\sim$6 mm ⌀ anwenden läßt. Dagegen ist es auch in dickeren Stäben von 10 bis 20 mm ⌀ möglich, Schmelzzonen stabil zu halten, indem man sie mit einer gleichzeitig als Heizung dienenden Metall- oder Graphitplatte stützt. Weitere Versuche sind zur Zeit im Gange.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. R. HILSCH, sage ich herzlichen Dank für die Anregung zu dieser Arbeit, für sein lebhaftes Interesse an ihrem Fortschreiten und für seine vielfachen Unterstützungen. Gleichfalls bin ich Herrn Privatdozenten Dr. W. MARTIENSSEN für viele freundliche Ratschläge und mancherlei Hilfe zu Dank verpflichtet.

Druck der Universitätsdruckerei H. Stürtz AG., Würzburg

Lebenslauf

Ich, Hellmut Oswald Rudolf Gründig, wurde geboren am 2. Juni 1929 in Jeßnitz/Anhalt als Sohn des praktischen Arztes Rudolf Gründig und seiner Ehefrau Charlotte geb. Döring.

Nach 3 Jahren Grundschule besuchte ich die Friedrichs-Oberschule in Dessau, an der ich im Juli 1947 die Reifeprüfung bestand. Anschließend arbeitete ich 1 Jahr als Praktikant in der Industrie. Am 1. November 1948 begann ich das Physik-Studium an der Georg-August-Universität zu Göttingen. Ans finanziellen Gründen mußte ich während meines Studiums wiederholt als Werkstudent arbeiten. Im Juli 1953 bestand ich das Diplom-Vorexamen, im Juli 1957 das Diplom-Hauptexamen. Seit September 1959 bin ich mit der Verwaltung einer Assistentenstelle im I. Physikalischen Institut der Universität Göttingen beauftragt.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren Dr. R. Becker, Dr. H. Brockmann, Dr. J. Goubeau, Dr. R. Hilsch, Dr. W. Jost, Dr. Th. Kaluza, Dr. H. Kopfermann, Dr. R. W. Pohl und Dr. F. Rellich.